



KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020000031312 A
 (43)Date of publication of application: 05.06.2000

(21)Application number: 1019980047289

(71)Applicant: SAMSUNG SDI CO., LTD.

(22)Date of filing: 05.11.1998

(72)Inventor: CHO, HEON GU

(30)Priority: ..

NOH, HWAN JIN

(51)Int. Cl. H01M 4/60

(54) ACTIVE MATERIAL COMPOSITION FOR LITHIUM ION POLYMER BATTERY AND FABRICATION METHOD OF ELECTRODE PLATE FOR LITHIUM ION POLYMER BATTERY UTILIZING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: An active material composition for lithium ion polymer battery and a fabrication method of electrode plate for lithium ion polymer battery utilizing the same are provided to contain thermal decomposition plasticizer in order to prevent damage and harmful environment. CONSTITUTION: An active material composition for lithium ion polymer battery comprises electrode active material, conductor, binder, plasticizer and solvent. The plasticizer is alkali metal carbonate or alkali earth metal carbonate and is 1-20 wt% on the basis of the total weight of electrode active material. The plasticizer is selected from the group consisted in NaHCO_3 , KHCO_3 , Li_2CO_3 and CaCO_3 . The electrode active material may contain deflocculation agent such as sodium molybdate for preventing the condensation of respective component.

COPYRIGHT 2000 KIPO

Legal Status

Date of request for an examination (19981105)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20001027)

Patent registration number (1002807050000)

Date of registration (20001113)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19)내 안한국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶
H01M 4/60

(11) 공개번호 특2000-0031312
(43) 공개일자 2000년06월05일

(21) 출원번호 10-1998-0047289
(22) 출원일자 1998년11월05일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사 김순택
경기도 수원시 팔달구 신동 575번지
(72) 발명자 조현규
충청남도 아산시 탕정면 삼일아파트 101동 1318호
노환진
서울특별시 서초구 반포동 삼호가든 나들 803호
(74) 대리인 권석홍
이영필
이상홍

심사청구 : 있음

(54) 리튬 이온 폴리머 전지용 전극 활물질 조성물 및 이를 이용한리튬 이온 폴리머 전지용 전극판의 제조방법

요약

본 발명은 전극 활물질, 도전제, 결합제, 가소제 및 용매를 포함하는 리튬 이온 폴리머 전지용 전극 활물질 조성물에 관한 것으로서, 상기 가소제가 알칼리 금속 탄산염 또는 알칼리 토금속 탄산염이고, 그 함량이 전극 활물질 조성물의 총중량을 기준으로 하여 1 내지 20중량%인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따라 열분해성 가소제를 사용하면, 종래의 가소제 추출공정이 불필요하므로 제조비용이 절감되고 청정한 공정을 이룰 수 있다. 특히 가소제 제거후 균일한 다공성 극판을 제조할 수 있어서 고율 특성이 향상된 리튬 이온 폴리머 전지를 제조할 수 있다.

발명서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬 이온 폴리머 전지용 전극 활물질 조성물 및 이를 이용한 리튬이온 폴리머 전지용 전극판의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 열분해성 가소제를 함유하고 있는 리튬 이온 폴리머 전지용 전극 활물질 조성물과 이를 이용하여 수명 특성과 고율 충방전 특성이 개선된 리튬 이온 폴리머 전지용 전극판의 제조방법에 관한 것이다.

리튬 2차 전지는 음극과 양극 물질을 어떤 것을 사용하느냐에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 등으로 나누어진다.

리튬 이온 전지는 캐소드와 애노드 사이를 리튬 이온이 왕복함으로써 전기를 발생시킨다. 이와 같은 리튬 이온 전지는 종래의 니켈 카드뮴 전지 및 니켈 수소 전지에 비하여 방전 전압이 높고 훨씬 많은 충방전사이클이 가능할 뿐만 아니라, 환경문제를 유발시키지 않는 장점을 갖고 있다.

한편, 리튬 이온 폴리머 전지는 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온 전지와는 달리 고분자와 같은 고체형 전해질을 사용한다. 따라서 리튬 이온 폴리머 전지는 리튬 이온 전지에 비하여 무게가 가볍고 부피가 적으면서 자체방전율도 아주 적다.

그런데, 통상적인 리튬 이온 전지는 금속 박막상에 활물질 조성물을 충전하여 전극을 제조하는데, 제조과정상 활물질 조성물의 손실이 생겨서 활물질 조성물의 이용률이 만족스러운 수준에 이르지 못하였다.

한편, 리튬 이온 폴리머 전지는 활물질, 도전제, 결합제, 및 용매가 혼합된 전극 활물질 조성물을 캐스팅법에 의하여 필름을 제조한 후, 이를 소정의 열과 압력조건하에서 집전체에 용착시키는 방법에 의하여 제조된다.

마이크론 이하로 다공화하면 고분자 매트릭스내에 전해액을 충전하여 만든 것으로서, 전해액이 누액되지 않는 전해질로서 이온 전도도가 유기 용매 전해질의 이온전도도와 거의 동일하다.

상술한 바와 같은 하이브리드 고분자 전해질을 제공하고 있는 리튬 이온 폴리머전지에서는, 전해액 주입을 위한 공극 형성과 극판에 전해액을 부여하여 작업성을 높이기 위하여 전극 활물질 조성물에 가스제를 더 부가하는 방법이 제안되었다. 상기 가스제로는 디부틸포탈산 등과 같은 화합물을 사용하는데, 이 가스제는 전지 조립전에 제거해야만 한다. 현재 가장 널리 사용하고 있는 가스제 제거 방법으로는 에테르 등의 유기용매를 사용한 추출방법이 있다.

그런데, 이 추출방법에 따라 가스제를 제거하면, 공정자재가 매우 까다롭고 위험할 뿐만 아니라, 유해환경이 조성된다는 문제점이 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하기 위하여 열분해성 가스제를 함유하고 있는 리튬 이온 폴리머 전지용 전극 활물질 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 전극 활물질 조성물을 이용하여 리튬 이온 폴리머 전지용 전극판을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 전극 활물질, 도전재, 결합제, 가스제 및 용매를 포함하는 리튬 이온 폴리머 전지용 전극 활물질 조성물에 있어서, 상기 가스제가 알칼리 금속 탄산염 또는 알칼리 토금속 탄산염이고, 그 함량이 전극 활물질 조성물의 총중량을 기준으로 하여 1 내지 20중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 전지용 전극 활물질 조성물을 제공한다.

상기 가스제는 탄산수소나트륨(NaHCO_3), 탄산수소칼륨(KHCO_3), 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 탄산칼슘(CaCO_3)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

상기 전극 활물질 조성물은 이 조성물을 구성하는 각 성분들의 응집을 방지하기 위한 디플로쿨레이션화제(deflocculation agent)를 더 포함하기도 한다.

상기 디플로쿨레이션화제로는 특별히 제한되지는 않으나, 몰리브덴산 나트륨(sodium molybdate) 등을 사용하며, 그 함량은 전극 활물질 조성물에서 사용하는 통상적인 수준이다.

본 발명의 다른 기술적 과제는 (a) 전극 활물질, 도전재, 결합제, 용매 및 알칼리 금속 탄산염 및 알칼리 토금속 탄산염중에서 선택되고, 그 함량이 전극 활물질 조성물의 총중량을 기준으로 하여 1 내지 20중량%인 가스제를 혼합하여 전극 활물질 조성물을 제조하는 단계; (b) 상기 조성물을 집진체상에 캐스팅한 다음, 건조하는 단계; 및 (c) 상기 결과물을 80 내지 150°C에서 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 전지용 전극판의 제조방법에 의하여 이루어진다.

상기 (c) 단계의 건조후, 용매의 함량이 (a)단계의 전극 활물질 조성물내의 용매의 함량의 5 내지 20 중량%로 잔류하는 것이 바람직하다. 이와 같이 용매의 함량을 소정범위내로 조절하면, 용매가 전극 활물질 조성물의 각 성분을 결합시키는 역할을 보조적으로 수행하여 후속공정 즉, 전지 구성요소들을 조립하여 전지를 제조하는 공정에서 작업성이 우수하고, 얻어진 전지의 성능이 양호하기 때문이다. 이 때 건조후 집진체상에 캐스팅된 결과물내에서의 용매의 함량은 열중량분석기(thermal gravity analysis: TGA)를 통하여 분석해낼 수 있다.

상기 (c) 단계에서, 열처리 온도는 80 내지 150°C인 것이 바람직하다. 이 때 열처리온도가 80°C 미만이면 가스제를 완전히 제거하기가 어렵고, 150°C를 초과하면, 전극 활물질 조성물을 구성하는 결합제 등과 같은 첨가제의 변성을 초래하여 바람직하지 못하다.

본 발명에 따른 전극 활물질 조성물은 80 내지 150°C에서 열분해되어 제거되는 가스제를 포함하고 있는 데 그 특징이 있다. 이러한 가스제로는 탄산수소나트륨(NaHCO_3)

3), 탄산수소칼륨(KHCO_3), 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 탄산칼슘(CaCO_3)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용하며, 그 함량은 전극 활물질 조성물의 총중량을 기준으로 하여 1 내지 20중량%, 바람직하게는 5 내지 15중량%이다.

본 발명의 전극 활물질 조성물은 상술한 가스제, 전극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매를 함유한다. 경우에 따라서는 몰리브덴산 나트륨 등과 같은 디플로쿨레이션화제를 더 포함할 수도 있다.

상기 전극 활물질은 통상적으로 사용되는 활물질을 사용한다. 구체적으로 캐소드 활물질로는, LiMn

O_2 , LiMnO_2 , LiCoO_2 등을 사용하며, 애노드 활물질로는 카본, 그래파이트 등을 사용한다.

상기 용매로는 N-메틸 2-피롤리돈(N-methyl 2-pyrrolidone: NMP), 아세톤 또는 그 혼합물을 사용한다. 바람직하기로는, N-메틸피롤리돈과 아세톤의 10:90 내지 90:10 혼합용매를 사용한다.

상술한 전극 활물질 조성물을 구성하는 전극 활물질, 도전제, 결합제 및 디플로큐레이션의 함량은 통상적인 수준이다.

이하, 본 발명에 따른 전극 활물질 조성물을 이용하여 리튬 이온 폴리머 전지용 전극판을 제조하는 방법을 살펴보기로 한다.

먼저, 전극 활물질과 도전제를 혼합한다. 이 혼합물에, 결합제, 용매 및 알칼리 금속 탄산염 및 알칼리 토금속 탄산염중에서 선택되고, 그 함량이 전극 활물질 조성물의 총중량을 기준으로 하여 1 내지 20중량%인 가소제를 부가한 다음, 이를 충분히 혼합하여 전극 활물질 조성물을 준비한다.

이어서, 상기 전극 활물질 조성물을 집진체상에 50 내지 200 μ m 두께로 캐스팅한다. 그 후, 상기 캐스팅된 결과물을 건조한다. 이러한 건조과정에서 그 건조조건은 사용된 용매 시스템에 따라 상이하다. 이 때 건조조건을 적절히 제어하여 초기 용매 함량에 비하여 5 내지 20중량% 정도의 용매가 잔류하도록 하는 것이 바람직하다.

그 후, 상기 결과물을 80 내지 150℃에서 열처리하여 가소제를 열분해, 제거시킴으로써 본 발명에 따른 리튬 이온 폴리머 전지용 전극판이 얻어진다.

상기 방법에 따라 얻어진 전극판과 고분자 고체 전해질을 라미네이션하면, 리튬 이온 폴리머 전지가 완성된다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

실시에 1LiCoO₂ 50g과 카본블랙 10g을 혼합한 다음, 여기에 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 15g, NMP 100g, 아세톤 400g 및 탄산수소나트륨 20g의 혼합물을 부가하여 충분히 혼합하여 캐소드 슬러리 조성물을 형성하였다.

상기 캐소드 슬러리 조성물을 50 μ m 두께의 알루미늄 강망(expanded aluminum metal)에 캐스팅한 다음, 100℃에서 5분동안 열풍건조하여 NMP의 함량을 초기 함량의 5 내지 20중량% 범위내로 조절하였다.

이와 별도로, 그래파이트 50g, 카본블랙 10g, 폴리비닐리덴플루오라이드 15g, NMP 100g, 아세톤 400g 및 탄산수소나트륨 25g을 충분히 혼합하여 애노드 슬러리 조성물을 형성하였다.

상기 애노드 슬러리 조성물을 50 μ m 두께의 구리 강망상에 캐스팅한 다음, 100℃에서 5분동안 건조하였다.

하이브리드형 고분자 전해질은, 폴리비닐리덴플루오라이드 60g과 실리카 60g, NMP 200g, 아세톤 800g 및 탄산수소나트륨 100g을 혼합하여 폴리메틸렌테레프탈레이트(PET) 필름위에 캐스팅한 다음, 80℃에서 5분동안 건조하여 제조하였다.

상기 캐소드 극판과 고분자 전해질과 애노드 극판을 라미네이션한 다음, 진공 분위기하, 100℃에서 6시간간조 열처리함으로써 리튬 이온 폴리머 전지를 완성하였다.

실시에 2가소제로서 탄산수소나트륨 대신 탄산리튬을 사용한 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬이온 폴리머 전지를 완성하였다.

실시에 3가소제로서 탄산수소나트륨 대신 탄산수소칼륨을 사용한 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬이온 폴리머 전지를 완성하였다.

실시에 4가소제로서 탄산수소나트륨 대신 탄산칼륨을 사용한 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬이온 폴리머 전지를 완성하였다.

비교예LiCoO₂ 50g과 카본블랙 10g을 혼합한 다음, 여기에 폴리비닐리덴플루오라이드 15g, 아세톤 400g 및 디부틸 프탈산 20g의 혼합물을 부가하여 충분히 혼합하여 캐소드 슬러리 조성물을 형성하였다.

상기 캐소드 슬러리 조성물을 50 μ m 두께의 알루미늄 강망(expanded aluminum metal)에 캐스팅하였다.

이어서, 상기 결과물을 에테르에 침적시켜 디부틸프탈산을 추출하여 제거함으로써 캐소드 극판을 제조하였다.

그래파이트 50g과 폴리비닐리덴플루오라이드 15g, 아세톤 400g 및 디부틸프탈산 25g을 충분히 혼합하여 애노드 슬러리 조성물을 형성하였다.

상기 애노드 슬러리 조성물을 50 μ m 두께의 구리 강망상에 캐스팅하였다.

이어서, 건조된 상기 결과물을 에테르에 침적시켜 디부틸프탈산을 추출하여 제거함으로써 애노드 극판을 제조하였다.

반면, 하이브리드형 고분자 전해질은, 폴리비닐리덴플루오라이드 60g과 실리카 60g, NMP 200g, 아세톤 800g 및 탄산수소나트륨 100g을 혼합하여 폴리메틸렌테레프탈레이트(PET) 필름위에 캐스팅한 다음, 80℃에서 5분동안 건조하여 제조하였다.

상기 실시예 1~4 및 비교예에 따라 리튬 이온 폴리머 전지를 제조하는데 있어서, 각 제조공정에 대하여 비교분석하였다.

비교 분석 결과, 실시예 1~4에 따르면, 비교예의 경우와는 달리 유기용매를 사용한 가소제 추출공정이 생략되므로 공정자체가 청정해졌다. 그리고 열처리로 가소제가 거의 완벽하게 제거되므로 비교예의 경우에 비하여 공정이 보다 편리할 뿐만 아니라 제조비용도 절감되었다.

또한, 상기 실시예 1과 비교예에 따라 제조된 리튬 이온 폴리머 전지의 고율 충방전 특성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구분	0.5C 방전효율(%)*	2C 방전효율(%)*
실시예 1	98	92
비교예	98	87

* 0.2C 방전시, 방전효율을 100%로 정함

상기 표 1로부터, 실시예 1에 따라 제조된 리튬 이온 폴리머 전지는 비교예의 경우에 비하여 고율 방전 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 또한 실시예 2~4에 따라 제조된 리튬 이온 폴리머 전지의 경우도 실시예 1의 경우와 거의 동일한 경향을 나타냈다.

이상에서 살펴본 바와 같이, 실시예 1~4에 따른 리튬 이온 폴리머 전지는 비교예의 경우에 비하여 불순물이 적고 균일한 공극 구조를 갖는 전극판을 제조할 수 있어서 고율 방전 특성이 보다 향상되었다.

실시예 5

본 발명에 따라 열분해성 가소제를 사용하면, 종래의 가소제 추출공정이 불필요하므로 제조비용이 절감되고 청정한 공정을 이룰 수 있다. 특히 가소제 제거후 균일한 다공성 극판을 제조할 수 있어서 고율 특성이 향상된 리튬 이온 폴리머 전지를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항1

전극 활물질, 도전제, 결합제, 가소제 및 용매를 포함하는 리튬 이온 폴리머전지용 전극 활물질 조성물에 있어서, 상기 가소제가 알칼리 금속 탄산염 또는 알칼리 토금속 탄산염이고, 그 함량이 전극 활물질 조성물의 총중량을 기준으로 하여 1 내지 20중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 전지용 전극 활물질 조성물.

청구항2

제1항에 있어서, 상기 가소제가 탄산수소나트륨(NaHCO_3), 탄산수소칼륨(KHCO_3), 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 탄산칼슘(CaCO_3)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 전지용 전극 활물질 조성물.

청구항3

제1항에 있어서, 상기 용매가 N-메틸 2-피롤리돈, 아세톤 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 전지용 전극 활물질 조성물.

청구항4

제1항에 있어서, 상기 결합제로는 폴리비닐알콜, 메틸 셀룰로오스, 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리메틸렌글리콜 및 불소계 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 전지용 전극 활물질 조성물.

청구항5

제1항에 있어서, 디플로큘레이션화제(deflocculation agent)가 더 부가되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머전지용 전극 활물질 조성물.

청구항6

(a) 전극 활물질, 도전제, 결합제, 용매 및 알칼리 금속 탄산염 및 알칼리 토금속 탄산염중에서 선택되고, 그 함량이 전극 활물질 조성물의 총중량을 기준으로 하여 1 내지 20중량%인 가소제를 혼합하여 전극 활물질 조성물을 제조하는 단계;(b) 상기 조성물을 집전체 상에 캐스팅한 다음, 건조하는 단계; 및 (c) 상기 결과물을 80 내지 150°C에서 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 전지용 전극판의 제조방법.

청구항7

청구항8

제6항에 있어서, 상기 (c)단계에서, (a)단계의 가소제가 열분해되어 제거되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 전지용 전극판의 제조방법.

청구항9

제6항에 있어서, 상기 가소제가 탄산수소나트륨(NaHCO_3), 탄산수소칼륨(KHCO_3), 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 탄산칼슘(CaCO_3)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 전지용 전극판의 제조방법.

청구항10

제6항에 있어서, 상기 (a)단계의 용매가 N-메틸 2-피롤리돈, 아세톤 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머 전지용 전극판의 제조방법.

청구항11

제6항에 있어서, 상기 (a)단계의 전극 활물질 조성물에 디플로큘레이션화제(deflocculation agent)가 더 부가되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 폴리머전지용 전극판의 제조방법.